

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 FS	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		26-10-78

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
77-32414	27-10-77	Francia
77-32415	27-10-77	"
78-21811	24-7-78	"
78-21812	24-7-78	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C/C07D/A01N	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION, EN TODAS SUS FORMAS ESTEREOISOMERAS O EN FORMA DE MEZCLAS DE ESTEREOISOMEROS, DE ESTERES DE ALCOHOLES α -HALOGENADOS"

71 SOLICITANTE (ES) (1818 F/E)
ROUSSEL-UCLAF

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
35 Bd des Invalides, 75007 París, Francia

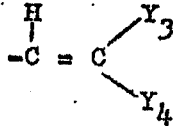
72 INVENTOR (ES)
Jacques Martel, Jean Tessier, Jean-Pierre Demoute y André Teche

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.888)

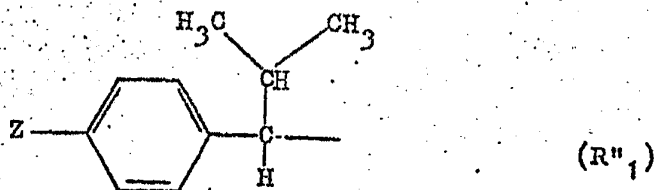
1 flúor, de cloro o de bromo, o bien Y_3 e Y_4 , idénticos o
 diferentes, representan un radical metilo o un átomo de
 hidrógeno, correspondiendo el grupo R'_1 , en el caso en que
 Y_2 representa un grupo:

5



a un resto de ácido de estructura cis o trans, racémico u
 ópticamente activo, o a una mezcla de restos de ácido de
 10 estructura cis y de ácido de estructura trans, o bien un
 grupo (R''_1):

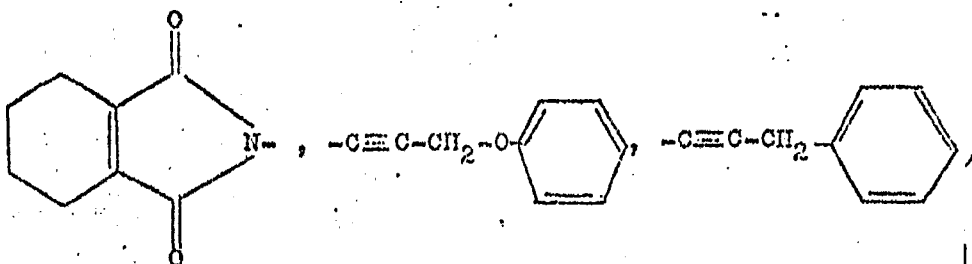
15



20

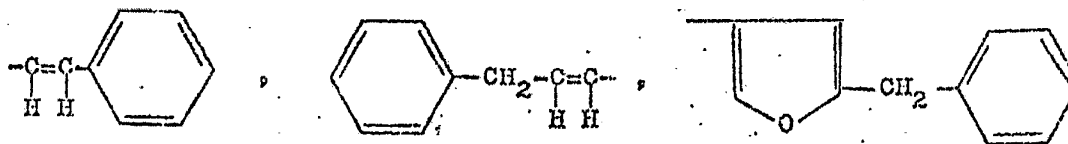
en la que Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de
 flúor, de cloro o de bromo, un radical alcohol, lineal o
 ramificado, que lleva de 1 a 4 átomos de carbono, un radi-
 cal alcoholoxi, lineal o ramificado, que lleva de 1 a 4 áto-
 mos de carbono, correspondiendo el grupo (R''_1) a un resto
 de ácido racémico u ópticamente activo, R_2 representa, en
 el caso de que Y_2 sea diferente de Y'_2 : o bien un resto es-
 cogido entre los grupos siguientes

25



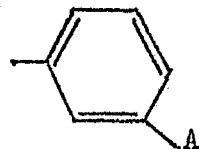
30

1



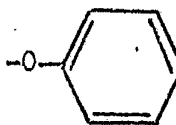
5

o bien el resto

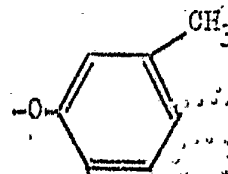


en el que A representa

bien un grupo



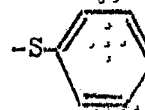
o bien un grupo



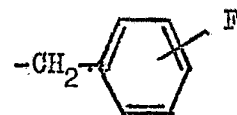
10

o bien un grupo $-O-CH=C$ 

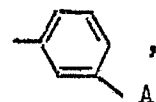
, o bien un grupo



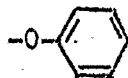
o bien un grupo



15

o R_2 representa, en el caso en que Y_2 represente un grupo Y'_2 el resto

, en la que A representa un grupo

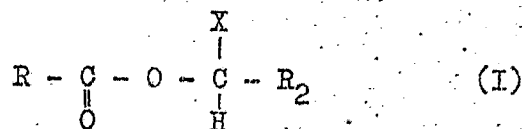


20

entendiéndose, además, que la existencia del carbono asimétrico portador del grupo X lleva consigo, para el éster obtenido con un ácido estereoisómero definido de modo único, la existencia de dos diastereoisómeros (denominados isómero A e isómero B).

25

La invención tiene por objeto, en especial, un procedimiento de preparación, en todas sus formas estereoisómeras, de los compuestos de fórmula general I:

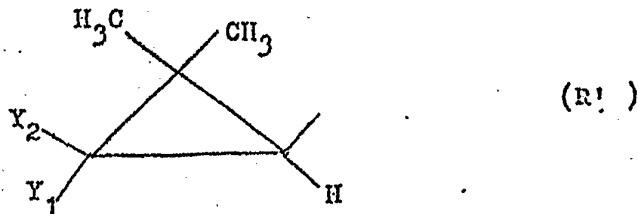


30

091078

1 en la que R_2 y X se definen como anteriormente, y R representa o bien un grupo R' :

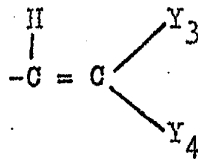
5



10

en la que o bien Y_1 e Y_2 , son idénticos y representan un radical metilo, o bien Y_1 representa un átomo de hidrógeno e Y_2 representa un grupo

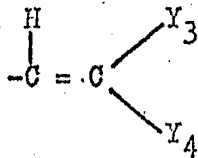
15



20

Y_3 e Y_4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de flúor, de cloro o de bromo, o bien Y_3 e Y_4 , idénticos o diferentes, representan un radical metilo o un átomo de hidrógeno, correspondiendo el grupo R'_1 , en el caso en que Y_2 represente un grupo

25

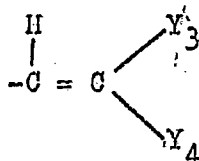


a un resto de ácido de estructura cis o trans, racémico u ópticamente activo, o a una mezcla de restos de ácido de estructura cis y de ácido de estructura trans, o bien un grupo R''_1 tal como se ha definido anteriormente.

30

Los compuestos (I_A) existen en numerosas formas estereoisómeras.

1 Cuando, en el grupo R'_1 , Y_1 representa un átomo de hidrógeno e Y_2 representa un grupo:



5 el grupo R_1 posee dos carbonos asimétricos en posiciones 1 y 3 del ciclo ciclopropánico. Los ácidos ciclopropanocarboxílicos correspondientes pueden ser entonces de estructura cis o de estructura trans, racémico u ópticamente activos, o pueden ser mezclas de ácidos de estructura cis y de ácidos de estructura trans.

En el caso en que Y_3 sea diferente de Y_4 existe, además, una isomería (E) y (Z) al nivel del doble enlace.

15 El grupo R''_1 deriva de ácidos 2-aryl-2-isopropil-acéticos substituidos cuyo carbono en posición 2 es un carbono asimétrico, lo que lleva consigo en este grupo la existencia de dos formas enantiómeras y de un racémico.

Además, en los compuestos de fórmula I_A , el carbono portador del substituyente X es un carbono asimétrico.

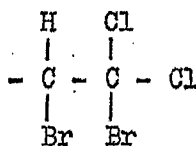
20 Se puede considerar como verosímil que, según el procedimiento de obtención de los compuestos de fórmula I_A , en el caso en que el grupo R_1 posea uno o varios carbonos asimétricos de configuración absoluta bien definida, haya una inducción asimétrica al nivel del carbono portador de X, pero la inducción así obtenida no es total, en general, y el centro quiral (portador de X) no es, en general, ni enteramente de estructura (R) ni enteramente de estructura (S). Resulta que el producto I_A obtenido, en este caso, es
25 una mezcla de dos diastereoisómeros que se pueden separar.
30

1 Estos diastereoisómeros serán llamados a continuación, isó-
mero A e isómero B.

5 Convencionalmente, el isómero A es aquel de los
dos más móvil en cromatografía de capa delgada. Según cier-
tas consideraciones teóricas pero sin querer quedar fijado
por la exactitud de la atribución de las quiralidades que
se deducen, es plausible atribuir al isómero A la configu-
ración absoluta (S) por el carbono portador del substitu-
yente X.

10 El átomo de carbono asimétrico de la cadena late-
ral etílica de los compuestos de fórmula I_A, en la que R₁
representa un grupo R'₁ en el que Y₁ representa un átomo de
hidrógeno e Y₂ representa un grupo

15

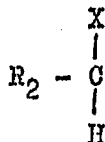


20

lleva consigo, por su parte, la existencia de dos diaste-
reoisómeros que se pueden separar, por ejemplo, por cromato-
grafía.

25

Los compuestos de fórmula I_A de la invención, en-
globan por una definición dada substituyentes X, R₁ y R₂,
todos los compuestos que provienen de la combinación de un
isómero, ópticamente activo (o racémico), resultante de la
existencia del o de los carbonos asimétricos de la parte
ácida R₁ de la molécula con un isómero ópticamente acti-
vo (o racémico) correspondiente a la cópula alcohólica:

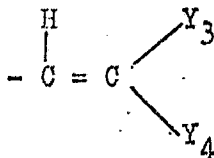


30

1

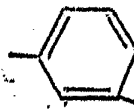
La invención tiene por objeto, en especial, un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula I que llevan un grupo (R') en el que Y₁ representa un átomo de hidrógeno e Y₂ representa un grupo

5



10

Entre los compuestos obtenidos por el procedimiento, objeto de la invención, se citan más particularmente aquellos en los que R₂ representa un grupo



teniendo A por valor ; aquellos en los que X

15

representa un átomo de flúor; aquellos en los que R₂ re-

presenta un grupo teniendo A por valor

20

y en los que X representa un átomo de flúor o de bromo así como aquellos en los que X representa un átomo de cloro

Entre los compuestos de fórmula general I_A, los productos descritos en los ejemplos y en especial:

25

- 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de (RS) α-cloro-3-fenoxi-bencilo,

- 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de (RS) α-fluoro-3-fenoxi-bencilo,

cis

- 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-diclorovinil)ciclopropano-1-carboxilato de (RS) α-cloro-3-fenoxi-bencilo,

- 2-(paraclorofenil)-2-isopropil-acetato de (RS) α-cloro-3-fenoxi-bencilo, y

30

091078

1

- IR, trans-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibromo-2',2'-dicloroetil)ciclopropano-1-carboxilato de (RS) α -cloro-3-fenoxi-bencilo,

son especialmente interesantes.

5

El procedimiento de preparación de los productos de fórmula I_A, objeto de la invención, se caracteriza por que se hace reaccionar en presencia de un catalizador ácido, un halogenuro de ácido de fórmula general II:

10



en la que X y R₁ conservan los significados anteriormente citados, con un aldehído de fórmula general III:

15



en la que R₂ conserva los significados antes indicados.

20

La invención tiene por objeto, en especial, un procedimiento tal como el antes definido, para la preparación de compuestos de fórmula general I, tal como se ha definido anteriormente, cuyo procedimiento se caracteriza porque se utiliza al comienzo un halogenuro de ácido de fórmula general II_A:

25



en la que R y X conservan los significados antes indicados.

La preparación de los cloruros o de los bromuros de ácido de fórmula (II) ó (II_A) se efectúa por los métodos clásicos.

30

1 La preparación de los fluoruros de ácido de fórmula II se efectúa ventajosamente según el método descrito por MURAIYAMA, Chem. Letters p. 303-306 (1976).

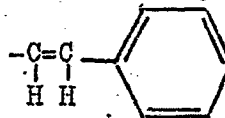
5 El catalizador ácido, en presencia del cual se efectúa la condensación del halogenuro de ácido II y del aldehído III es, de preferencia, o bien un ácido de Lewis tal como el cloruro de zinc, el cloruro de aluminio o el cloruro férrico, o bien un ácido protónico tal como el ácido paratoluensulfónico o el óleum.

10 La condensación del halogenuro de ácido (II) y del aldehído (III) se efectúa cómodamente por simple mezcla de los reactivos y de un catalizador ácido, sin adición de disolvente.

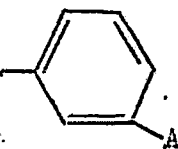
15 Esta condensación puede ser efectuada también en presencia de un disolvente orgánico.

La invención tiene por objeto también un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula general I en los que X representa un átomo de flúor y en los que

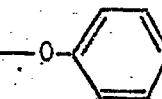
20 R_2 representa o bien un resto:



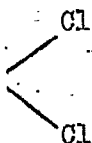
o bien un resto



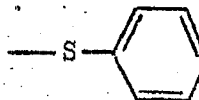
en el que A' representa un grupo:



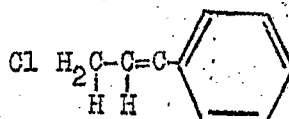
25 un grupo ---O---CH=C



: o un grupo:

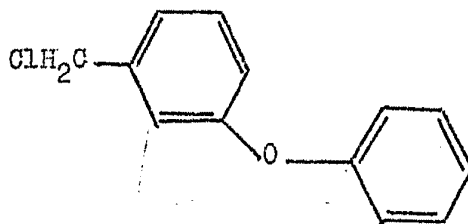


caracterizado porque se hace reaccionar un fluoruro de aluminio cuaternario fijado sobre una resina, con un cloruro (Z_1) o de fórmula



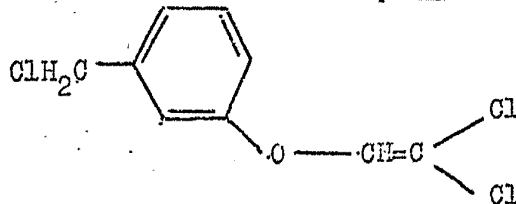
1

o de fórmula :



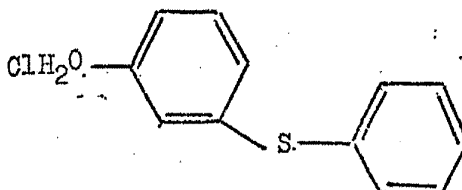
5

o de fórmula :



10

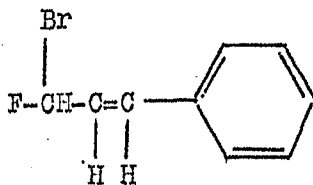
o de fórmula :



15

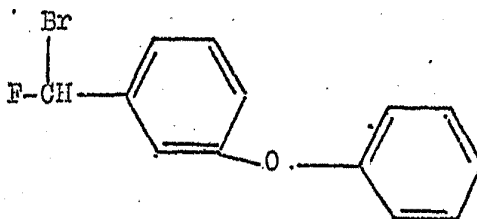
se somete, en presencia de azoisobutironitrilo, el fluoruro (Z₂) resultante correspondiente, a la acción de la N-bromosuccinimida para obtener un derivado mixto bromado y fluorado (Z₃) de fórmula

20



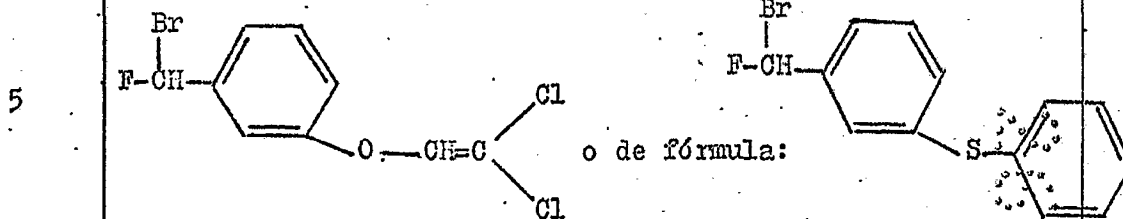
o bien de fórmula:

25



30

1 o bien de fórmula:



10 y después se hace reaccionar este compuesto con una sal alcalina de fórmula general IV:



en la que R conserva los significados anteriormente indicados y M representa un ión que deriva de un metal alcalino.

15 Para la preparación del fluoruro (Z_2), se utiliza ventajosamente una resina del tipo Amberlite A 26, comercializada por la firma ROHM y HAAS, que se lava por percolación con una solución acuosa de sosa, y después se lava con agua hasta neutralidad. Seguidamente la resina húmeda se agita en una solución acuosa de ácido fluorhídrico, se lava con agua, y después se seca por lavado con disolventes orgánicos.

20

La fluoración del cloruro (Z_1) por la resina así preparada se efectúa ventajosamente en el seno de un disolvente orgánico tal como el tolueno.

25

La obtención del derivado mixto bromado y fluorado (Z_3) por condensación del fluoruro Z_2 y de la N-bromosuccinimida, en presencia de azoisobutironitrilo, se efectúa cómodamente en el seno de tetracloruro de carbono operando a reflujo.

30

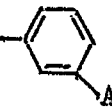
1

La condensación del derivado mixto bromado y fluorado (Z_3) y de la sal de sodio del ácido IV se efectúa ventajosamente en un disolvente orgánico tal como la dimetilformanida.

5

Se ha averiguado que los compuestos de fórmula I_A , tal como se ha definido anteriormente, están dotados de una actividad insecticida interesante y pueden ser utilizados como insecticidas en los campos doméstico y agrícola.

10

Esta actividad insecticida se ha revelado especialmente notable para los compuestos de fórmula I_A en la que R_2 representa un grupo , siendo A un radical de noxi.

15

Los compuestos de fórmula I_A pueden ser utilizados para preparar, según los métodos habituales, composiciones insecticidas. Estas composiciones contienen, de preferencia, de 0,05 a 10% en peso de materia activa y, en general, un vehículo y/o un agente tensioactivo no iónico.

20

Los compuestos de fórmula I_A , tal como se ha definido anteriormente, son intermedios útiles en la síntesis de ésteres que poseen propiedades pesticidas notables, en especial insecticidas.

25

La invención tiene igualmente por objeto la aplicación de los compuestos de fórmula I_A , tal como se ha definido anteriormente, a la preparación, en todas sus formas estereoisómeras o en forma de mezcla de estereoisómeros, de los compuestos de fórmula I_B :

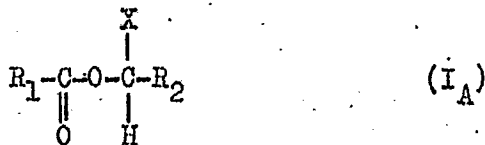


30

091078

1 en la que R_1 y R_2 conservan los mismos significados que en
 la fórmula I_A bien entendido además, que la existencia del
 carbono asimétrico portador del grupo CN lleva consigo pa-
 5 ra el éster obtenido con un ácido estereoisómero definido
 de modo unívoco, la existencia de dos diastereoisómeros
 (denominados isómero A e isómero B), aplicación caracteri-
 zada porque se hace reaccionar un compuesto generador de
 iones CN con un compuesto de fórmula general I_A :

10



15

en la que X, R_1 y R_2 conservan los significados anterior-
 mente citados, existiendo los compuestos I_B resultantes ba-
 jo las formas estereoisómeras correspondientes a las formas
 estereoisómeras de los compuestos I_A utilizados.

20

La invención tiene por objeto en especial una
 aplicación de los compuestos de fórmula I, tal como se ha
 definido anteriormente, a la preparación de los productos
 de fórmula I_C :



25

en la que R y R_2 son definidos como anteriormente, aplica-
 ción caracterizada porque se hace reaccionar un compuesto
 generador de iones CN^- con un compuesto de fórmula general
 I.

30

El procedimiento es particularmente ventajoso
 cuando en la fórmula I_A ó I, X representa un átomo de flúor
 o de cloro.

091078

1 La condensación del compuesto de fórmula general I_A ó I con el agente generador de iones CN⁻ se efectúa cómodamente en un disolvente orgánico anhidro, escogido entre el grupo constituido por acetonitrilo y dimetilformamida.

5 El agente generador de iones CN⁻ que se hace reaccionar con el compuesto de fórmula I_A ó I es, de preferencia, un cianuro alcalino, tal como el cianuro de sodio ó de potasio.

10 Igualmente se puede utilizar, con ventaja, como agente de cianuración, el cianuro de tetraetil-amonio, el 1-metil-1-etil-etanonitrilo o el cianuro cuproso.

15 Los productos de fórmula I_B ó I_C obtenidos en forma de mezclas de isómeros, en especial al nivel del carbono portador del grupo -CN, pueden ser separados en sus diferentes constituyentes por métodos conocidos.

20 La invención tiene por objeto más particularmente, una aplicación a la preparación, según el método antes citado, del IR, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α-ciano-3-fenoxi-bencilo, caracterizado porque el compuesto de partida utilizado es el IR, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α-cloro-3-fenoxi-bencilo, una aplicación a la preparación, según el método antes citado, del IR, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α-ciano-3-fenoxi-bencilo, caracterizada - - -
25 porque el compuesto de partida utilizado es el IR, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α-fluoro-3-fenoxi-bencilo, una aplicación a la preparación, según el método antes citado, del IR, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-diclorovinil)ciclopropano-1-carboxilato de
30

1 RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo, caracterizada porque el com-
puesto de partida utilizado es el 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2'-
2'-diclorovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-
-fenoxi-bencilo, una aplicación a la preparación, según el
5 método antes citado, del 2-paraclorofenil-2-isopropil-ace-
tato de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo, caracterizada porque
el compuesto de partida utilizado es el 2-paraclorofenil-2-
-isopropil-acetato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo, una apli-
cación a la preparación, según el método antes citado, del
10 1R, trans-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibromo-2',2'-dicloroetil)cí-
clopropano-1-carboxilato de (R,S) α -ciano-3-fenoxi-bencilo,
caracterizado porque el compuesto de partida utilizado es,
el 1R, trans-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibromo-2',2'-dicloroetil)-
ciclopropano-1-carboxilato de (R,S) α -cloro- ó α -fluoro-3-
-fenoxi-bencilo.

15 Numerosos compuestos de fórmula I_B son bien co-
nocidos por sus propiedades insecticidas especialmente in-
tensas (véase en particular la Patente Francesa 2.185.612
y la Solicitud de Patente Francesa publicada con el nº
20 2.364.884).

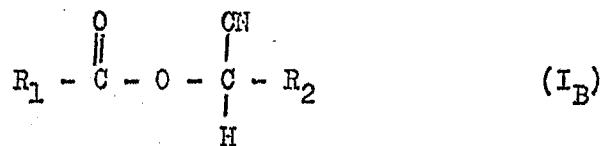
A este objeto se puede citar el 1R, cis-2,2-dime-
til-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de
RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo, el 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-
-diclorovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -ciano-3-
-fenoxi-bencilo o el 1R, trans-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibro-
25 mo-2',2'-dicloroetil)ciclopropano-1-carboxilato de R,S α -
-ciano-3-fenoxi-bencilo.

El procedimiento de preparación de los compuestos
de fórmula I_A y la aplicación de éstos a la preparación de
los compuestos de fórmula I_B, constituyen un nuevo procedi-
30

1 miento de acceso económico a los compuestos I_B. Presenta la ventaja de utilizar reactivos a que se tiene acceso con facilidad y de conducir, con rendimientos elevados, a los compuestos I_B.

5 Además, este procedimiento permite evitar la utilización del alcohol α-ciano-3-fenoxi-bencílico, compuesto frágil y delicado de manipular.

10 La invención tiene igualmente, por tanto, por objeto un procedimiento de preparación, en todas sus formas, estereoisómeras o en forma de mezclas de estereoisómeros, de compuestos de fórmula I_B:



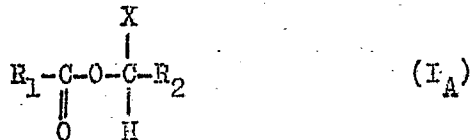
15 tal como se ha definido anteriormente y en especial entre ellos, de los compuestos de fórmula I_C, tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque se hace reaccionar, en presencia de un catalizador ácido, un halogenuro de ácido de fórmula II:



20 en la que R₁ y X conservan los significados antes citados, con un aldehído de fórmula III:



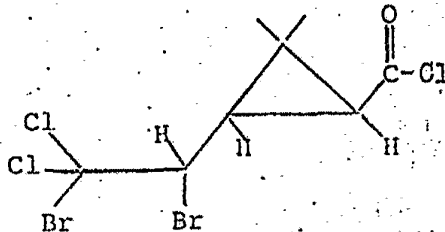
30 en la que R₂ conserva el significado antes citado, para obtener un compuesto de fórmula I_A:



tal como se ha definido anteriormente, que se hace reaccionar con un compuesto generador de iones CN^- para obtener el compuesto de fórmula I_B .

Según se ha indicado anteriormente, los compuestos I_B ó I_C existen en las formas estereoisómeras correspondientes a las formas estereoisómeras de sus precursores.

Los compuestos de fórmula II utilizados al comienzo del procedimiento son compuestos conocidos. Entre éstos, los cloruros de ácido de fórmula general:



están descritos en la Solicitud de Patente Francesa 2.364.884 que lleva igualmente la preparación de los ácidos correspondientes. Los otros halogenuros de ácido se obtienen según los métodos clásicos a partir de los ácidos descritos en la Solicitud de Patente Francesa 2.364.884.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1 : 1R, cis-2, 2-dimetil-3-(2', 2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo.

A una mezcla de 6,4 g de cloruro del ácido 1R, cis-2, 2-dimetil-3-(2', 2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxílico y 4 g de aldehído metafenoxibenzoico, se añaden segui-

1 damente 10 mg de cloruro de zinc fundido (en forma de polvo). Se nota un calentamiento y un espesamiento del medio. Se deja todavía una hora en contacto a 20°C y en condiciones rigurosamente anhidras. Se obtiene el 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo bruto.

5 Espectro Infrarrojo (cloroformo)

Absorción, a 1749 cm⁻¹ característica de C=O.

Espectro de RMN (deuterocloroformo)

10 Picos a 1,26 - 1,33 p.p.m. característicos de los hidrógenos de los metilos duplicados, picos a 1,85 - 2,10 p.p.m. característicos de los hidrógenos del ciclopropilo; picos a 6,76 - 6,90 p.p.m. característicos del hidrógeno etilénico; picos a 7,0 p.p.m. y 7,66 p.p.m. característicos de los hidrógenos del nucleo aromático y bencílico.

15 El cloruro del ácido 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxílico puede ser obtenido de modo análogo al descrito en los ejemplos 16 y 17 de la Patente Francesa 2.185.612.

20 Ejemplo 2: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo.

Operando de modo análogo al del ejemplo 1 y reemplazando los 10 mg de cloruro de zinc por 60 mg de cloruro férrico y agitando durante cuatro horas, se obtiene el

25 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo bruto.

Ejemplo 3: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo.

Operando de modo análogo al del ejemplo 1 reemplazando los 10 mg de cloruro de zinc por 60 mg de ácido pa-

30

1 ratolucensulfónico monohidratado, y agitando durante veinte horas, se obtiene el 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo bruto.

5 Ejemplo 4: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo.

Operando de modo análogo al del ejemplo 1 y reemplazando los 10 mg de cloruro de zinc por una gota de óleum de 65 por ciento, y agitando durante una hora, se obtiene el 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo bruto.

10 Ejemplo 5: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -bromo-3-fenoxi-bencilo.

15 A una mezcla de 5,66 g de bromuro del ácido 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato y 3,11 de aldehído metafenoxibenzoico, se añaden 5 mg de cloruro de zinc. Se aprecia un calentamiento y un espesamiento del medio de reacción. Se deja todavía una hora a 20°C y en condiciones rigurosamente anhidras, se obtiene el 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -bromo-3-fenoxibencilo.

Espectro infrarrojo (cloroformo)

Absorción a 1750 cm^{-1} característica de carboxilo.

Espectro de RMN (deuterocloroformo)

25 Picos a 1,26 - 1,33 p.p.m. característicos de los hidrógenos de los metilos duplicados; picos a 1,75 - 2,16 p.p.m. característicos de los hidrógenos del ciclopropilo; picos a 6,76 - 6,88 p.p.m. característicos del hidrógeno etilénico; picos a 7,0 - 7,75 p.p.m. característicos de los hidrógenos del fenilo y del bencilo.

30

091078

1

El bromuro del ácido 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxílico puede ser obtenido del siguiente modo:

5

En 60 cm³ de tolueno se disuelven 18 g de ácido 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxílico, se añaden 0,2 cm³ de piridina y luego, progresivamente, 6 cm³ de tribromuro de fósforo, se agita a 20°C durante 6 días, se separa por decantación un aceite denso que se forma en la parte inferior de la mezcla reaccionante, se elimina el disolvente por destilación a presión reducida, y se rectifica el residuo obteniéndose 14 g de bromuro del ácido 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxílico (Punto de Ebullición 110°C bajo 0,2 mm de mercurio).

10

15

Espectro Infrarrojo (cloroformo)

Absorción a 1792 cm⁻¹ característica del carboxilo.

Espectro de RMN (deuterocloroformo)

2 20

Picos a 1,32 - 1,36 p.p.m. característicos de los hidrógenos de los metilos duplicados; picos a 2,12 - 2,26 - 2,40 p.p.m. característicos del hidrógeno en posición 1 del ciclopropilo; picos a 2,66 - 2,80 p.p.m. característicos del hidrógeno en posición 3 del ciclopropilo; picos a 6,53 - 6,66 p.p.m. característicos del hidrógeno etilénico.

25

Ejemplo 6: 1R, trans-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS 4'-cloro-3-fenoxi-bencilo.

30

En una mezcla de 6,4 g de cloruro del ácido 1R, trans-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxílico y de 4 g de aldehído metafoxi-benzoico se introducen 10 mg de cloruro de zinc, se agita durante una hora y se obtiene una solución de 1R, trans-2,2-dimetil-3-

1 - (2', 2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-feno-
xi-bencilo.

Ejemplo 7: 1R, cis-2, 2-dimetil-3-(2', 2'-diclorovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-feno-
xi-bencilo.

5 | / En una mezcla de 4,6 g de cloruro del ácido
1R, cis-2, 2-dimetil-3-(2', 2'-diclorovinil)ciclopropano-1-
-carboxílico y de 4 g de metafenoxibenzaldehído, se intro-
ducen 10 mg de cloruro de zinc, se agita durante una hora
y se obtiene una solución de 1R, cis-2, 2-dimetil-3-(2', 2'-
10 -diclorovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-
-feno-
xi-bencilo.

Ejemplo 8: 2, 2-dimetil-3R-(2'-metil-1'-propenil)ciclopropano-1R-carboxilato de RS α -cloro-3-feno-
xi-bencilo.

15 En una mezcla de 1,89 g de cloruro del ácido 2, 2-
-dimetil-3R-(2'-metil-1'-propenil)ciclopropano-1R-carboxi-
lido y de 2 g de aldehído metafenoxibencílico, se añaden 10
mg de cloruro de zinc, se agita durante dos horas y 30 mi-
nutos obteniéndose 3,89 g de 2, 2-dimetil-3R-(2'-metil-1'-
-propenil)ciclopropano-1R-carboxilato de RS α -cloro-3-feno-
20 xi-bencilo bruto.

Ejemplo 9: 2-(paraclorofenil)-2-isopropil-acetato de RS α -
cloro-3-feno-
xi-bencilo.

25 En una mezcla de 4,7 g de cloruro del ácido 2-(pa-
raclorofenil)-2-isopropilacético y de 4 g de metafenoxiben-
zaldehído se introducen 10 mg de cloruro de zinc, se agita
durante tres horas a 20°C obteniéndose una solución de 2-
-(paraclorofenil)-2-isopropil-acetato de RS α -cloro-3-feno-
xi-bencilo.

Ejemplo 10: 1R, cis-2, 2-dimetil-3-(2', 2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-cinamilo.

30

091078

1 En una mezcla de 4,84 g de cloruro del ácido
1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-
-carboxílico y de 2,22 g de aldehído cinámico, se introdu-
cen 10 mg de cloruro de zinc, se agita durante una hora a
5 20°C obteniéndose 7,06 g de 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-di-
bromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS'-cloro-cinami-
lo bruto (Punto de fusión = 82°C aproximadamente).

Ejemplo 11: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclo-
propano-1-carboxilato de RS'-fluoro-3-fenoxi-bencilo.

10 Este compuesto puede ser obtenido por acción del
fluoruro del ácido 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovi-
nil)ciclopropano-1-carboxílico con el aldehído metafenoxi-
benzoico en presencia de cloruro de zinc.

Igualmente puede ser obtenido del siguiente modo:

15 Fase A : Fluoruro de metafenoxibencilo.

a) Preparación de la resina inspirada en un pro-
cedimiento descrito por G. CAMELLI y F. MANESCALCHI (Syn-
thesis 1976 472), 220 g de resina Amberlite A 26, de la fir-
ma Rohm y Haas se lavan por percolación con 1,5 litros de
20 solución acuosa N de sosa, y después con agua hasta neutra-
lidad. La resina húmeda que lleva dos grupos OH⁻ se agita
durante 20 horas a 20°C en una solución acuosa de ácido fluo-
rídrico aproximadamente N, después se filtra con succión y
se lava abundantemente con agua, con acetona y éter. La re-
25 sina se seca finalmente durante 10 horas a 50°C, a presión
reducida.

b) Obtención del fluoruro de metafenoxibencilo.

Se calienta 100°C, durante 20 horas, con agita-
ción, una mezcla de 10,5 g de cloruro de metafenoxibencilo,
30 150 cm³ de tolueno y 40 g de resina obtenida en el párrafo

1

a).

Se elimina la resina por filtración, se lava con cloruro de metileno, se eliminan los disolventes por destilación a presión reducida, y se rectifica el residuo obteniéndose 5,8 g de fluoruro de metafenoxibencilo (Punto de ebullición 93°C bajo 0,05 mm de mercurio).

5

Espectro de RMN (deuterocloroformo)

10

Picos a 4,91 - 5,71 p.p.m. característicos de los hidrógenos de $-CH_2F$; picos a 6,91 - 7,6 p.p.m. característicos de los hidrógenos de los núcleos aromáticos.

Fase B: 1-bromofluorometil-3-fenoxi-benceno.

15

En 20 cm³ de tetracloruro de carbono, se introducen 2 g de fluoruro de metafenoxibencilo, 2 g de N-bromo-succinimida y 50 mg de azoisobutironitrilo, se lleva la mezcla reaccionante a reflujo, manteniéndose el reflujo durante una hora, se enfría, se elimina la succinimida por filtración, se concentra a sequedad por destilación a presión reducida y se purifica el residuo por cromatografía sobre gel de sílice eluyendo con éter de petróleo (P.Eb.35-75°C) obteniéndose 1,8 g de 1-bromofluorometil-3-fenoxi-benceno.

20

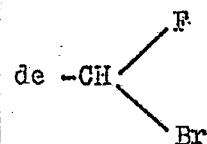
Análisis :

Calculado: % de C	55,54	% de H	3,58	% de Br	28,42	% de F	6,75
Encontrado:	56,1		3,7		28,0		6,4

Espectro de RMN (deuterocloroformo)

25

Picos a 6,43 - 7,75 p.p.m. característicos del hidrógeno



picos a 6,91 - 7,5 p.p.m. característicos de los hidrógenos de los núcleos aromáticos.

30

091078

1 Fase C : 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -fluoro-3-fenoxi-bencilo.

5 En 10 cm³ de dimetilformamida se introducen 1,19 g de 1-bromofluorometil-3-fenoxi-benceno, 1,5 g de sal de sodio del ácido 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxílico, se agita a 20°C durante 17 horas, se vierte la mezcla reaccionante en agua helada, se extrae con benceno y después de los tratamientos habituales, se concentra a sequedad por destilación a presión reducida. El

10 residuo obtenido correspondiente al 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -fluoro-3-fenoxi-bencilo bruto está formado por dos diastereoisómeros que se separan por cromatografía sobre gel de sílice, por elución con una mezcla de éter de petróleo (P. Eb. 35°C-75°C) y éter etílico (95/5), obteniéndose 0,530 g del diastereoisómero A, P.F. = 80°C el más móvil, 0,700 g del otro diastereoisómero P.F. 50°C, el menos móvil, así como 0,420 g de mezcla de los dos isómeros anteriores, o bien, en total, 1,65 g de 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -fluoro-3-fenoxi-bencilo.

20

El isómero más móvil (P.F. = 80°C), isómero A, posee las características siguientes:

Espectro de RMN (deuteriocloroformo)

25 Picos a 1,32-1,35 p.p.m., característicos de los hidrógenos de los metilos duplicados; picos a 6,8 - 7,71 p.p.m. característicos del hidrógeno llevado por el mismo carbono que el flúor; picos a 1,85 - 2,1 p.p.m. característicos de los hidrógenos del ciclopropilo; picos a 6,66 p.p.m. - 7,83 p.p.m. característicos de los hidrógenos de los núcleos ar

30

1 máticos.

Dicroísmo circular (dioxano)

$$\Delta \epsilon = + 0,30 \text{ a } 284 \text{ nm (máximo)}$$

$$\Delta \epsilon = + 0,25 \text{ a } 278 \text{ nm (máximo)}$$

5 $\Delta \epsilon = + 10,8 \text{ a } 215 \text{ nm (máximo)}$

El isómero menos móvil (P.F. 50°C), isómero B, posee las características siguientes:

Espectro de RMN (deuterocloroformo)

10 Picos a 1,28 p.p.m. característicos de los hidrógenos, de los metilos duplicados; picos a 6,8 - 7,7 p.p.m. característicos del hidrógeno en el mismo carbono que el flúor; picos a 1,86 - 2,25 p.p.m. característicos de los hidrógenos del ciclopropilo; picos a 6,8 - 7,6 p.p.m. característicos de los hidrógenos de los núcleos aromáticos.

15 Dicroísmo circular (dioxano)

$$\Delta \epsilon = -0,77 \text{ a } 277 \text{ nm (máximo)}$$

$$\Delta \epsilon = -12,5 \text{ a } 227 \text{ nm (máximo)}$$

$$\Delta \epsilon = +7,23 \text{ a } 207 \text{ nm (máximo)}$$

20 Ejemplo 12: 1R,trans-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibromo-2',2'-dicloroetil)ciclopropano-1-carboxilato de R,S α -cloro-3-fenoxi-bencilo.

25 Se mezclan 8 g de 3-fenoxibenzaldehído, 15,5 g de cloruro del ácido (1R,trans)-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibromo-2',2'-dicloroetil)ciclopropano-1-carboxílico, se temple para obtener un líquido homogéneo, se enfría a 20°C, se introducen 0,150 g de cloruro de zinc anhidro y, se abandona durante 17 horas a 20°C con agitación obteniéndose el (1R,trans)-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibromo-2',2'-dicloroetil)-ciclopropano-1-carboxilato de R,S α -cloro-3-fenoxi-bencilo bruto.

30

091078

1

El espectro infrarrojo de este producto hace aparecer una absorción característica a 1750 cm^{-1} (característica del carbonilo).

5

El espectro de RMN permite constatar la ausencia de protón aldehídico.

Ejemplo 13: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

10

En 50 cm^3 de acetonitrilo anhidro se disuelven 5,5 g del derivado α -clorado bruto obtenido en el ejemplo 1, 0,8 g de cianuro de potasio anhidro, se agita durante 17 horas a 20°C , se añade agua, se extrae con benceno y después de los tratamientos habituales se recogen 5,6 g de producto bruto que se purifica por cromatografía sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de éter de petróleo (P.Eb. $35-75^\circ\text{C}$) y éter etílico (9/1) obteniéndose 4,3 g de 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

15

Ejemplo 14: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

20

De modo análogo al del ejemplo 13, a partir del derivado α -bromado obtenido en el ejemplo 5, se obtiene el 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

25

Ejemplo 15: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

30

En 15 cm^3 de acetonitrilo, se disuelven 1,17 g de derivado α -fluorado bruto obtenido en el ejemplo 11; se añaden 0,2 g de cianuro de potasio se agita durante 17 horas a 20°C y se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de éter de petróleo y éter

1 (9/1) obteniéndose 1 g de 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-di-
bromovinil)ciclopropano-1R-carboxilato de RS α -ciano-3-fe-
noxi-bencilo.

5 Ejemplo 16: 1R, trans-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ci-
clopropano-1-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

En la solución de 1R, trans-2,2-dimetil-3-(2',2'-
-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-
-fenoxi-bencilo obtenido en el ejemplo 6, se introducen 90
cm³ de acetonitrilo, 1,5 g de cianuro de potasio, se agita
10 durante 16 horas, se añade agua, se extrae con benceno, y
después de los tratamientos habituales se concentra a se-
quedad por destilación a presión reducida.

El residuo se cromatografía sobre gel de sílice
eluyendo con una mezcla de benceno y ciclohexano (6/4) ob-
15 teniéndose 7,5 g de 1R, trans-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromo-
vinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-ben-
cilo.

Ejemplo 17: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-diclorovinil)ciclo-
propano-1-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

20 A una solución de 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-di-
clorovinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-3-fe-
noxi-bencilo obtenido en el ejemplo 7, se añaden 80 cm³ de
acetonitrilo, 1,5 g de cianuro de potasio, se agita durante
25 de los tratamientos clásicos, se concentra a sequedad por
destilación a presión reducida, y se cromatografía el re-
siduo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de benceno
y ciclohexano (6/4) obteniéndose 6,4 g de 1R, cis-2,2-dime-
til-3-(2',2'-diclorovinil)ciclopropano-1-carboxilato de
30 RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

1 Ejemplo 18: 2,2-dimetil-3R-(2'-metil-1'-propenil)ciclopro-
pano-1R-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

5 / En 50 cm³ de acetonitrilo, se disuelven 3,09 g
de 2,2-dimetil-3R-(2'-metil-1'-propenil)ciclopropano-1R-
-carboxilato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo bruto obteni-
do en el ejemplo 8, se añade 1,1 g de cianuro de potasio,
se agita durante 48 horas, se añade hielo, se extrae con
benceno, se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se
concentra a sequedad por destilación a presión reducida. El
10 residuo (3,96 g) se cromatografía sobre gel de sílice elu-
yendo con una mezcla de ciclohexano y acetato de etilo (9/1)
obteniéndose 0,48 g de 2,2-dimetil-3R-(2'-metil-1'-prope-
nil)ciclopropano-1R-carboxilato de RS α -ciano-3-fenoxi-ben-
cilo.

15 Espectro Infrarrojo (cloroformo)

Absorción a 1733 cm⁻¹ característica del carboxilo; absor-
ciones a 1487 - 1587 cm⁻¹, características de los núcleos
aromáticos.

20 Ejemplo 19: 2-(paraclorofenil)2-isopropil-acetato de RS α -
-ciano-3-fenoxi-bencilo.

A la solución de 2-(paraclorofenil)2-isopropil-
-acetato de RS α -cloro-3-fenoxi-bencilo obtenido en el ejem-
plo 9, se añaden 80 cm³ de acetonitrilo, 1,5 g de cianuro
de potasio; se agita durante 72 horas a 20°C, se añade éter,
25 se elimina por filtración el insoluble formado, se concen-
tra el filtrado a sequedad por destilación a presión redu-
cida, y se cromatografía el residuo sobre gel de sílice
eluyendo con una mezcla de ciclohexano y acetona (95/5)
obteniéndose 6,5 g de 2-(paraclorofenil)2-isopropil-aceta-
to de RS α -ciano-3-fenoxi-bencilo.

1 Ejemplo 20: 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclo-
propano-1-carboxilato de RS α -ciano-cinamilo.

5 A 4,76 g de 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromo-
 vinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -cloro-cinamilo bru-
 to obtenido en el ejemplo 10 en 75 cm³ de acetonitrilo, se
 añade 1,5 g de cianuro de potasio, se agita durante 42 ho-
 ras, se añade hielo, se extrae con benceno, se lava con
 agua, se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y con-
 centra a sequedad por destilación a presión reducida. Los
 10 5,3 g de residuo se cromatografían sobre gel de sílice, elu-
 yendo con una mezcla de ciclohexano y acetato de etilo (9/1)
 obteniéndose 1,76 g de 1R, cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromo-
 vinil)ciclopropano-1-carboxilato de RS α -ciano-cinamilo.

Análisis: C₁₈H₁₇Br₂N O₂ (439,16)

15 Calculado: % de C 49,2 % de H 3,9 % de Br 36,4 % de N 3,2

Encontrado: 49,5 4,1 34,2 2,8

20 Ejemplo 21: (1R, trans)-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibromo-2',2'-
-dicloroetil)ciclopropano-1-carboxilato de (R) α -ciano-3-
-fenoxi-bencilo y (1R, trans)-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibromo-
-2',2'-dicloroetil)ciclopropano-1-carboxilato de (S) α -cia-
no-3-fenoxi-bencilo.

25 A 17,8 g de (1R, trans)-2,2-dimetil-3-(1',2'-di-
 bromo-2',2'-dicloroetil)ciclopropano-1-carboxilato de R, α -
 -cloro-3-fenoxi-bencilo bruto, obtenido en el ejemplo 12,
 disuelto en 200 cm³ de benceno, se añaden 2 g de cianuro
 de potasio, se deja durante 50 horas a 20°C, con agitación,
 se diluye con agua, se extrae con benceno, se concentra a
 sequedad, y se cromatografía el residuo sobre gel de síli-
 ce eluyendo con una mezcla de éter y éter de petróleo (1/9)
 30 aislándose 0,63 g de (1R, trans)-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibro-

1 mo-2',2'-dicloroetil)ciclopropano-1-carboxilato de (R) α -
 -ciano-3-fenoxi-bencilo (compuesto A) y después 1,13 g de
 (1R,trans)-2,2-dimetil-3-(1',2'-dibromo-2',2'-dicloroetil)-
 5 ciclopropano-1-carboxilato de (S) α -ciano-3-fenoxi-bencilo
 (compuesto B).

El espectro de R.M.N. del compuesto A presenta
 las características siguientes (deuterocloroformo):

Picos a 1,32-1,35 p.p.m. característicos de los
 hidrógenos de los metilos en posición 2 del ciclopropilo;
 10 picos a 4,18 y 4,35 p.p.m. y 4,35 y 4,53 p.p.m. caracterís-
 ticos del hidrógeno en posición 1' de la cadena lateral
 etílica; picos a 6,37 p.p.m., característico del hidró-
 geno llevado por el mismo carbono que el grupo nitrilo.

El espectro de R.M.N. del compuesto B presenta
 15 las características siguientes (deuterocloroformo):

Picos a 1,2 - 1,25 - 1,32 p.p.m. correspondientes
 a los hidrógenos de los metilos en la posición 2 del ciclo-
 propilo; picos a 4,21 - 4,38 - 4,37 - 4,53 p.p.m. atribui-
 dos al protón en posición 1' de la cadena lateral etílica;
 20 pico a 6,42 p.p.m. atribuido al protón bencílico.

Ejemplo 22: Ejemplo de composición insecticida

Se prepara un concentrado emulsionable mezclan-
 do íntimamente:

25 - isómero A del 1R,cis-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovi-
 nil)ciclopropano-1-carboxilato de α -fluoro-3-
 -fenoxi-bencilo: 1 g
 - Tween 80 20 g
 - Topanol A 0,1 g
 - Xileno 78,9 g

1

Estudio de la actividad insecticida del isómero B del IR, cis-
-2,2-dimetil-3-(2',2'-dibromovinil)ciclopropano-1-carboxi-
lato de α -fluoro-3-fenoxi-bencilo.

5

Efecto letal sobre la mosca doméstica:

Los insectos ensayados son moscas domésticas de sexos mezclados. Se opera por aplicación tópica de 1 μ l de solución acetónica sobre el tórax dorsal de los insectos. Se utilizan 50 individuos por tratamiento. Se efectúa el control de mortalidad veinticuatro horas después de tratamiento.

10

Se efectúa una serie de ensayos sin agente de sinergia y una serie de ensayos con sinergia con el butóxido de piperonilo en la proporción de 10 partes de butóxido de piperonilo por 1 parte de producto a ensayar. Se efectúa el control de mortalidad veinticuatro horas después del tratamiento.

15

Los resultados experimentales obtenidos, resumidos en la Tabla siguiente, están expresados en DL50 (dosis letal 50) en nanogramos por insecto.

20

	<u>DL50 en ng/insecto</u>
Ensayos sin adición de sinérgico	9,2
Ensayos con adición de butóxido de piperonilo	3,13.

25

30

1

REIVINDICACIONES

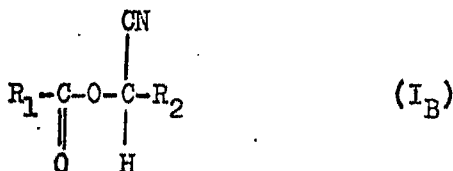
5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

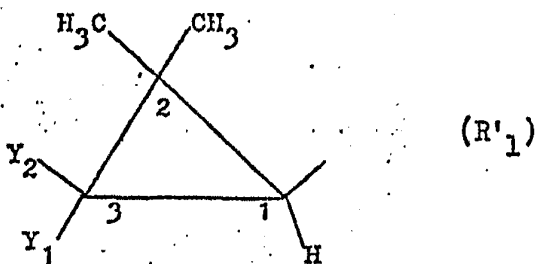
1ª.- Un procedimiento de preparación, en todas sus formas estereoisómeras o en forma de mezclas de estereoisómeros, de ésteres de alcoholes α -halogenados de fórmula general I_B

15



en la que: R₁ representa o bien un grupo R'₁:

20

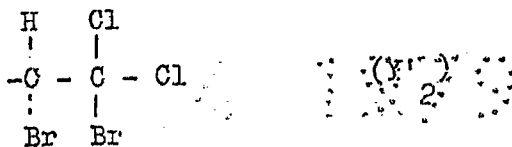


25

en la que o bien Y₁ e Y₂ son idénticos y representan un radical metilo, o bien Y₁ representa un átomo de hidrógeno e Y₂ representa un grupo Y'₂:

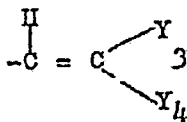
30

1



5

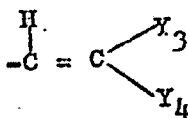
o bien Y_1 representa un átomo de hidrógeno e Y_2 representa un grupo:



10

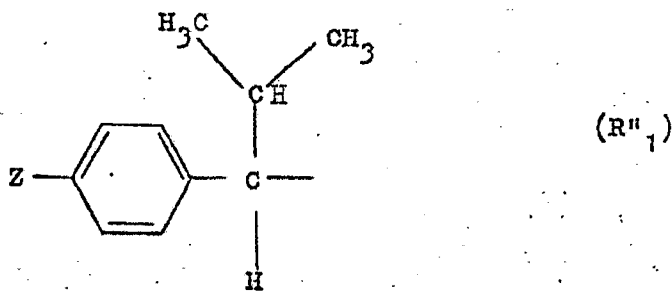
en donde Y_3 e Y_4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de flúor, de cloro o de bromo, o bien Y_3 e Y_4 , idénticos o diferentes, representan un radical metilo o un átomo de hidrógeno, correspondiendo el grupo R'_1 , en el caso en que Y_2 represente un grupo

15



a un resto de ácido de estructura cis o trans, racémico u ópticamente activo, o a una mezcla de restos de ácidos de estructura cis y de ácido de estructura trans, o bien un grupo (R''_1):

25

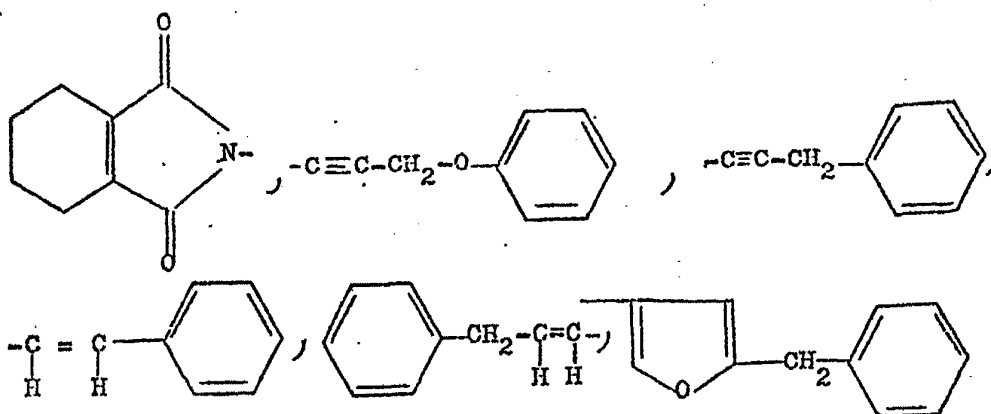


30

en la que Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, de cloro o de bromo, un radical alcoholo, lineal o ramificado, que lleva de 1 a 4 átomos de carbono, un radi-

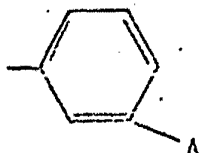
1 cal alcohiloxi lineal o ramificado, de 1 a 4 átomos de carbono correspondiendo el grupo (R''_1) a un resto de ácido racémico u ópticamente activo; R''_2 representa en el caso en que Y_2 es diferente de Y'_2 , o bien un resto escogido entre los grupos siguientes:

5



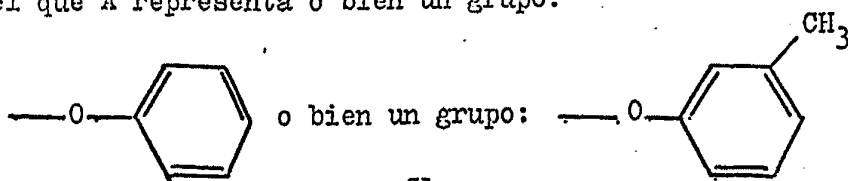
15

o bien el resto:



20

en el que A representa o bien un grupo:



o bien un grupo: $-O-CH = C \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$

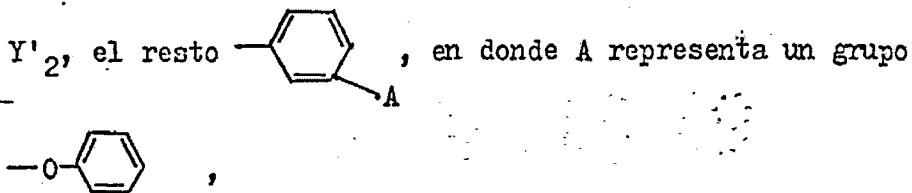
25

o bien un grupo: $-S-C_6H_5$ o bien un grupo: $-CH_2-C_6H_4-F$

o R_2 representa, en el caso en que Y_2 represente un grupo

30

1



5

bien entendido, además, que la existencia del carbono asimétrico portador del grupo CN lleva consigo, para el éster obtenido con un ácido estereoisómero definido de modo unívoco, la existencia de dos diastereoisómeros (denominados isómero A e isómero B), procedimiento que se caracteriza porque se hace reaccionar, en presencia de un catalizador ácido, un halogenuro de ácido de fórmula general II:

10



15

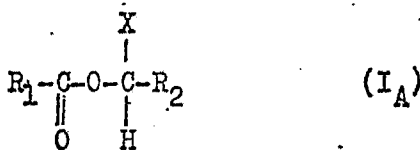
en la que X representa un átomo de flúor, de cloro o de bromo y R₁ conserva los significados anteriormente citados, con un aldehído de fórmula general III:



20

en la que R₂ conserva los significados antes citados, y luego se hace reaccionar el compuesto obtenido de fórmula general I_A:

25



en la que R₁, R₂ y X conservan los significados anteriormente citados, con un compuesto generador de iones CN⁻.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es o bien un ácido de Lewis, tal como el cloruro de zinc, el cloruro de aluminio

30

26049

1 o el cloruro férrico, o bien un ácido protónico tal como el
ácido paratoluensulfónico o H_2SO_4 .

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque la condensación con el agente genera-
dor de iones CN^- se efectúa en el seno de un disolvente or-
gánico anhidro, escogido entre el grupo constituido por el
acetonitrilo y la dimetilformamida.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el agente generador de iones CN^- es un
cianuro alcalino.

5ª.- Un procedimiento de preparación, en todas
sus formas estereoisómeras o en forma de mezclas de este-
reoisómeros, de ésteres de alcoholes α -halogenados.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de TREINTA Y SEIS hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A. 30. ABR 1979

20 Fernando de Elzaburu
Por Poder



25

30

26049

VAL